

875

CT/JP 00/03712

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

07.06.00

正30

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 6月 8日

REC'D 14 SEP 2000

WIPO

PCT

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第161079号

出願人  
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所  
豊田合成株式会社  
トヨタ自動車株式会社

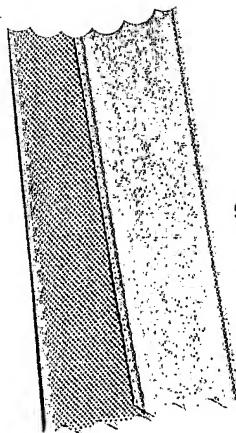
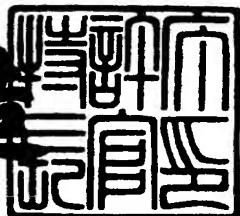
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3068982

【書類名】 特許願

【整理番号】 CZ-65370

【提出日】 平成11年 6月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 11/16

【発明の名称】 架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 松下 光正

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 毛利 誠

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 岡本 浩孝

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 福森 健三

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 佐藤 紀夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合

成株式会社内

【氏名】 福田 政二

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 本多 秀亘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 中島 克巳

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 吉田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 渡辺 有

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【特許出願人】

【識別番号】 000241463

【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102492

【包括委任状番号】 9005345

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋ゴムに熱と剪断力を加えて再生する工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにおける分解生成物を除去することを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

【請求項2】 請求項1において、上記架橋ゴムは樹脂架橋ブチルゴムであることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

【請求項3】 請求項1において、上記脱揮キャリアーは、不活性ガス、水、アルコールより選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

【請求項4】 請求項2において、上記脱揮キャリアーは、不活性ガス、水、アルコールより選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする架橋ゴムの再生方法。

【請求項5】 架橋ゴムに熱と剪断力を加えて再生する工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにおける分解生成物を除去することにより再生ゴムを得て、

該再生ゴムを再架橋する、または熱可塑性樹脂と溶融ブレンドすることにより作製されたことを特徴とする再生ゴム成形品。

【請求項6】 請求項5において、上記架橋ゴムは樹脂架橋ブチルゴムであることを特徴とする再生ゴム成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、タイヤ廃材等のゴム成形品の廃棄物、ゴム成形品の製造工程において生じる端材、不良品等に熱と剪断力を加えて再生ゴムとなす再生方法が知られて

いる。

熱と剪断力とが架橋ゴムを構成するゴム分子間の架橋点を切断するため、上記再生方法によれば未架橋と似た状態の再生ゴムが得られる。

このような再生ゴムを単独で再架橋する、または再生ゴムと新品の未架橋ゴムとを混合して再架橋することで再生ゴム成形品となり、架橋ゴムがリサイクルできる。

#### 【0003】

##### 【解決しようとする課題】

ところである種の架橋ゴムは再生中に分解生成物が発生し、該分解生成物により品質低下等が発生することがある。そして、従来の再生方法では分解生成物による問題に対処することが困難であった。

#### 【0004】

具体的に説明すると、ある種の架橋ゴムは再生中に臭気ガスが発生するものがある。このような架橋ゴムを再生する場合には、例えば（1）特開平6-210633号のように、臭気ガスを燃焼式脱臭装置で燃焼脱臭して外気に放出する方法が提示されている。また、（2）特願平9-308951号のように、臭気ガスや再生ゴム中の臭気成分を加熱炉を用いた加熱で連続的に除去する方法が提示されている。

#### 【0005】

しかし、（1）法では再生中に外気に放出された臭気ガスを除去することはできても、再生ゴム中に残存した臭気ガスを除去することができなかった。このため、再生ゴムを再架橋する際に臭気が発生したり、再架橋された再生ゴム成形品に臭気が発生する等の問題があった。

また（2）法でも臭気ガスの除去が不充分であり、特に密閉された空間（例えば室内等）で使用する製品に使用可能な再生ゴムを得ることは困難であった。また、加熱炉を利用するため、熱により変質し易い架橋ゴムに対する適用は困難であった。

#### 【0006】

また、上記とは異なる具体例として、ある種の架橋ゴムは再生中に生成した分

解生成物と再生途中有る架橋ゴムとが再反応し、再生ゴムの品質が低下する。また、分解生成物が早期架橋の原因となり、スコーチ特性の低下、保存安定性の低下を発生させることがある。

#### 【0007】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品を提供しようとするものである。

#### 【0008】

##### 【課題の解決手段】

請求項1に記載の発明は、架橋ゴムに熱と剪断力を加えて再生する工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにおける分解生成物を除去することを特徴とする架橋ゴムの再生方法にある。

#### 【0009】

次に、本発明の作用につき説明する。

本発明において最も注目すべきことは、導入した脱揮キャリアーと共に分解生成物を除去することにある。

これにより、分解生成物が除去され、再生途中の架橋ゴムや再生ゴムに分解生成物が残留し難くなる。よって、分解生成物による再生ゴムの品質低下や分解生成物による架橋ゴムの再生の阻害を防止することができる。

#### 【0010】

以上、本発明によれば、分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い架橋ゴムの再生方法を提供することができる。

#### 【0011】

上記脱揮キャリアーの導入及び脱揮キャリアーと共に分解生成物を除去するプロセスは架橋ゴムの再生途中で行なうことが好ましい（実施形態例6参照）。

これにより本発明の効果を確実に得ることができる。

後述するごとく架橋ゴムに熱と剪断力を加えることで架橋点の切断が始まるが、分解生成物も架橋点の切断と略同時期に発生する。よって、分解生成物が未だ発生していない時期、架橋ゴムの架橋点の切断が始まる前に脱揮キャリアーの

導入を行なっても本発明の効果は得られない。

【0012】

上記分解生成物としては、例えば臭気成分が挙げられる。

架橋ゴムの中には再生中に臭気ガスが発生するものがある。このような架橋ゴムは上述したごとく従来方法では再生困難だった。本発明にかかる再生方法を適用することで、臭気成分を除去できるため、再生時や得られた再生ゴムを再架橋して再生ゴム成形品を得る（ロール精練等）際の作業環境を改善することができる。

【0013】

また、再生ゴムを再生ゴム成形品とした場合、該再生ゴム成形品の臭気を低減することができ、製品価値を高めることができる。

また、再生ゴム成形品において、再生ゴムの配合割合を増大することができ、リサイクル効率を高めることができる。

また、再生ゴムの加工性が高まり、架橋特性の向上を図ることができる。また、再生ゴムより得た再生ゴム成形品の力学的特性の向上を図ることができる。また、再生そのものを促進することもできる。

【0014】

また、上述のような臭気ガスが発生する架橋ゴムとしては、硫黄加硫のE P D M（エチレンプロピレンジエンターポリマー）、N R / S B R（天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとのブレンドゴム）、S B R（スチレンブタジエンゴム）、N B R（アクリロニトリルブタジエンゴム）等が挙げられる。

【0015】

また、上述したごとき臭気ガスが発生する架橋ゴムの再生の際に、消臭剤を添加することが好ましい。これにより、一層臭気ガスの低減を図ることができる。なお、この場合の消臭剤としては、バニリン、リグニン等の香料、活性炭、セピオライト等の消臭剤等を用いることができる。

【0016】

この他、分解生成物としてアミン化合物が発生するアクリルゴム等を本発明にかかる製造方法にて再生することができる。

## 【0017】

また、上記脱揮キャリアーの添加量は架橋ゴム100重量部に対し、0.1～20重量部とすることが好ましい。

これにより分解生成物を確実に除去することができる。

0.1重量部未満である場合には効果が得難く、20重量部を越えた場合は脱揮キャリアーの揮発量が増大し、安定した架橋ゴムの再生が困難となるおそれがある。

より好ましい下限は0.5重量部以上である。また、より好ましい上限は7重量部である。

## 【0018】

また、上記脱揮キャリアーと共に分解生成物を除去する工程は、加熱脱揮、減圧脱揮、溶剤洗浄、バブリングより選択される手法を単独、または複合して利用することが好ましい。

また、上記加熱脱揮とは、分解生成物を気化させて除去させる方法、上記減圧脱揮とは、減圧により分解生成物の気化を促進させて除去する方法、上記溶剤洗浄とは、分解生成物を溶解除去する方法、上記バブリングとは、分解生成物の気化面積を増加させて除去を促進する方法である。

## 【0019】

また、上記脱揮キャリアーとして低沸点化合物を用いると共に分解生成物を脱揮キャリアーと共に除去する工程を減圧脱揮とすることが好ましい。

これにより、特に分解生成物が臭気成分である場合に、減圧により臭気成分と低沸点化合物の気化が促進され、効率よい分解生成物の除去が実現できる。

## 【0020】

また、特に分解生成物が臭気成分である場合、上記脱揮キャリアーによる処理により分解生成物を未処理の再生ゴム100重量%に対して50重量%以下となるようにすることが好ましい。

これにより、再生ゴムを再生ゴム成形品等とする際の作業環境を改善することができる。また、再生ゴムを後述するごとき再生ゴム成形品とした場合、該再生ゴム成形品の臭気を低減することができ、製品価値を高めることができる。

また、特に臭気成分が硫黄化合物や窒素化合物である場合には、未処理の再生ゴムに対して30重量%以下となるように脱揮を行なうことが好ましい。更に好ましくは5重量%以下となるように脱揮を行なうことがよい。

#### 【0021】

また、上記架橋ゴムに熱と剪断力を加えて再生する工程と、脱揮キャリアと共に分解生成物を除去する工程とは連続的に行なうことが好ましい。

これにより効率的な架橋ゴムの再生が実現できる。

#### 【0022】

また、架橋ゴムに熱と剪断力を加えて再生する工程について説明する。

この工程は予熱工程、可塑化工程、混練工程よりなり、上記予熱工程は架橋点が切斷される温度まで架橋ゴムが加熱される工程、上記可塑化工程は架橋ゴムにおける架橋点の切斷が始まり、架橋ゴムが軟化し始める工程、混練工程は架橋点が切斷され、ゴム分子がばらばらとなって混じりあう工程である。

#### 【0023】

また、上記可塑化工程の剪断力は1～100MPaであることが好ましい。

これにより確実に架橋ゴムの再生を行うことができる。

剪断力が1MPa未満である場合には、剪断力が小さすぎて、架橋点の切斷の促進を充分に実行できず、再生の効率が低下するおそれがある。一方、100MPaよりも大である場合には、剪断力が架橋点だけでなくゴム分子の主鎖の切斷を進行させてしまうため、再生ゴムの物性低下のおそれがある。

また、より好ましい可塑化工程の剪断力の上限は15MPaである。

#### 【0024】

また、上記可塑化工程において、架橋ゴムの温度が100～400℃であることが好ましい。

これにより確実に架橋ゴムの再生を行うことができる。

温度が100℃未満である場合には、架橋点の切斷が充分進行しないおそれがある。また、400℃より高い場合には、主鎖の切斷が進行してしまうため、再生ゴムの物性が低下するおそれがある。

#### 【0025】

また、上記架橋ゴムの再生の工程は押出機を用いて行なうことが好ましい。

これにより、架橋ゴムの再生を連続的に処理することができ、効率的な再生を実現できる。

また、押出機を利用することで、脱揮を押出機中において行なうことが可能となり、脱揮キャリアーと架橋ゴム、再生ゴムとの接触頻度を高めることができ、効率よい再生と脱揮とを行なうことができる。

#### 【0026】

次に、請求項2に記載するごとく、上記架橋ゴムを樹脂架橋ブチルゴムとすることが好ましい。

上記樹脂架橋ブチルゴムを従来方法で再生した場合は、再生中にフェノール樹脂等よりなる分解生成物が発生し、再生途中の樹脂架橋ブチルゴムと再反応するため、品質の低い再生ゴムしか得られなかつた。

本発明にかかる再生方法によれば、樹脂架橋ブチルゴムの再生において、分解生成物と再生途中の樹脂架橋ブチルゴムとの再反応による再生ゴムの品質の低下を防止できる。また、再生ゴムのスコーチ特性、保存安定性の低下を防止することもできる。

#### 【0027】

次に、請求項3及び4に記載するごとく、上記脱揮キャリアーは、不活性ガス、水、アルコールより選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

これにより、本発明にかかる効果を確実に得ることができる。

#### 【0028】

また、特に水を用いることで、水による架橋ゴムの分解の促進と分解生成物を更に加水分解して無害化する効果を得ることができる。また、水の洗浄効果や、気化によるバーリング効果からの気化面積の増大、水蒸気のキャリアーガスとしての効果を得ることができるため、分解生成物を効率よく除去することができる。

また、水は安価であるため、コスト安である。

なお、上記不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>、Ar、He、CO<sub>2</sub>等が挙げられる。

#### 【0029】

次に、請求項5に記載の発明は、架橋ゴムに熱と剪断力を加えて再生する工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにおける分解生成物を除去することにより再生ゴムを得て、

該再生ゴムを再架橋する、または熱可塑性樹脂と溶融ブレンドすることにより作製されたことを特徴とする再生ゴム成形品にある。

#### 【0030】

導入した脱揮キャリアーと共に分解生成物を除去することにより、分解生成物が除去され、再生途中の架橋ゴムや再生ゴムに分解生成物が残留し難くなる。よって、分解生成物による再生ゴムの品質低下が防止され、ひいては該再生ゴムを再架橋したり、熱可塑性樹脂と溶融ブレンドして作製した再生ゴム成形品の品質低下を防止することができる。

その他詳細は上述の記載と同様である。

#### 【0031】

以上、本発明によれば、分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い再生ゴム成形品を提供することができる。

#### 【0032】

次に、請求項6記載の発明のように、上記架橋ゴムを樹脂架橋ブチルゴムとすることが好ましい。

本発明によれば、樹脂架橋ブチルゴムの再生において、フェノール樹脂等の分解生成物と再生途中の樹脂架橋ブチルゴムとの再反応による再生ゴムの品質低下を防止することができる。また、再生ゴムのスコッチ特性、保存安定性の低下を防止することもできる。

このため、保存安定性に優れ、成形加工性に優れた再生ゴム成形品を得ることができる。

#### 【0033】

##### 【発明の実施の形態】

##### 実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる架橋ゴムの再生方法につき、図1を用いて説明する。

本例の概略を説明すると、架橋ゴムに熱と剪断力を加えて再生する工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴムにおける分解生成物を除去する。

#### 【0034】

本例では次のような二軸押出機を用いて架橋ゴムの再生を行う。

図1に示すごとく、二軸押出機1はスクリュ15が内蔵されたシリンダ11と、該シリンダ11に対し架橋ゴム10を導入する導入口110と、再生ゴム101が導出される押出口14とが設けてある。

#### 【0035】

上記シリンダ11の途中にポンプ19が設けてあり、該ポンプ19よりも押出口14側には脱揮ベント190が設けてある。また、上記ポンプ19により脱揮キャリアーは後述する混練ゾーン18に対し導入される。

また、本例の脱揮キャリアーとしては水191を用い、脱揮ベント190からは混練ゾーン18において気化した水蒸気192が分解生成物と共にシリンダ外へ排出される。

#### 【0036】

架橋ゴム10の加熱は二軸押出機1の外部に設け、図示を略した加熱器により実行され、また剪断力の付与は二軸押出機1におけるスクリュ15が回転することにより行われる。なお、上記スクリュ15の回転速度や形状を適当に選ぶことにより剪断力の大きさ等を制御することができる。

#### 【0037】

次に上記二軸押出機1を用いた再生方法の詳細について説明する。

図1に示すごとく、導入口110より粉碎した架橋ゴム10を導入する。シリンダ11の内部は適当な温度に加熱されており、導入された架橋ゴム10はスクリュ15の回転により剪断力が付加されつつ徐々に押出口14の方向へ押し出され、移動する。架橋ゴム10は移動の過程で徐々に昇温される。これが予熱工程であり、同図における符号16にかかる領域が予熱工程が実現される予熱ゾーンとなる。

なお、上記予熱ゾーン16と以下に記載する可塑化ゾーン17との境界ははつ

きりと区別できない場合もある。

【0038】

上記シリンド11内を架橋ゴム10が進行するにつれて、徐々に架橋ゴム10の温度が上昇する。所定の温度に達した時点で、架橋ゴム10の架橋点の分解が始まる。これが可塑化工程であり、同図における符号17にかかる領域が可塑化工程が実現される可塑化ゾーンとなる。

【0039】

可塑化された架橋ゴム10は更に進行しつつ剪断力が加えられ、充分に架橋ゴム10の架橋点が切断され、ゴム分子がばらばらになって混じりあい、再生ゴム101となる。これが混練工程であり、同図における符号18にかかる領域が混練工程が実現される混練ゾーンとなる。

【0040】

そして、上記混練ゾーン18に対しポンプ19から脱揮キャリアーとなる水191が導入される。混練工程において水191は気化して水蒸気192となり、架橋ゴム10の分解生成物と共に脱揮ベント190から外部に排出される。

最後に充分可塑化が進行し、殆ど分解生成物を含まない再生ゴム101が押出口14から押し出される。

【0041】

次に、本例の再生方法にかかる各種架橋ゴムの再生試験について、従来方法と比較して説明する。

使用した各種架橋ゴム及び再生条件について表1に記載した。

同表においてNR/SBR=7/3とは天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとが重量比7:3でブレンドされたブレンドゴムである。また、NR/SBR=3/7も同様である。また、NBRはアクリロニトリルブタジエンゴムである。

上記試料1~6にかかる架橋ゴムを10ミリ以下に粉碎し、スクリュ径30ミリ、スクリュ長1200ミリの図1に示すとおり二軸押出機に導入した。

そして、再生時のスクリュの回転数、再生時の可塑化工程の行われる可塑化ゾーンの材料温度、可塑化工程での剪断力を表1に記載した。また、同表の処理能力は時間あたりシリンド1に導入される架橋ゴムの重量である。

## 【0042】

そして、表2、表3に示すように脱揮の条件を適宜変更して架橋ゴムの再生を行なった。表2、表3にかかる脱揮の条件について説明すると、「脱揮なし」では図1にかかる二軸押出機1においてポンプ19を停止させ、脱揮ベント190をオープンして再生を行なった結果である。なお、本試験において、脱揮なしの条件で得られた再生ゴムを比較基準とする。

## 【0043】

また、「減圧脱揮」では、脱揮ベントから真圧度20 torrで減圧して再生を行なった。脱揮キャリアーは使用しなかった。

また、「水注入」では、ポンプ19を作動させ、水191を注入した（注入量5wt%）。ただし、脱揮ベントはオープンして再生を行なった。脱揮ベントはオープンされているが、減圧されていないため、注入された水はシリンダ内で気化するが、外部には殆どでてこなかった。

## 【0044】

また、「水注入脱揮」では、ポンプ19を作動させ、水191を注入し（注入量5wt%），脱揮ベントから真圧度20 torrで減圧して再生を行なった。このため、注入された水191はシリンダ内で気化して水蒸気となり、脱揮ベントから外部へと排出された。

また、「熱脱揮160℃・2時間」「熱脱揮200℃・2時間」は脱揮なしの条件で得られた再生ゴムを160℃または200℃の熱風炉に2時間放置した。

## 【0045】

以上の結果、得られた各再生ゴムの状態を観察し、結果について表2、表3に記載した。

脱揮なしにより得られた各再生ゴムであるが、いずれも非常に臭気が強く、得られた再生ゴムを再架橋して再生ゴム成形品とした場合、再架橋工程中に臭気が充満し、作業環境が非常に悪化した。また、得られた再生ゴム成形品からも非常に強い臭気が存在し、用途が非常に限られることが分かった。

## 【0046】

減圧脱揮により得られた再生ゴムは外観は良好であり、また臭気も脱揮なしの

条件で得られた再生ゴムよりは改善された。

しかし、臭気の低下量が少なく、実用的ではなかった。

水注入により得られた再生ゴムの外観は良好である。臭気については脱揮なしのものとあまり変わらず、実用性が薄かった。

#### 【0047】

水注入脱揮により得られた再生ゴムは外観が良好で、臭気も脱揮なしのものに比べて大きく改善した。この再生ゴムを再架橋して再生ゴム成形品とした場合、再架橋工程中の臭気もなく、得られた再生ゴム成形品にも殆ど臭気が感じられなかった（後述する実施形態例2参照）。

#### 【0048】

また、熱脱揮を施した場合は臭気が低下するものの、試料2, 4, 5, 6といった熱に弱いゴムについて表面が、硬く、脆くなるという状態に酸化劣化した。このような再生ゴムは再架橋した場合、表面品質や力学的特性の低い再生ゴム成形品しか得られず、実用性に乏しい。

#### 【0049】

以上より知れるごとく、本例の再生方法によれば、脱揮キャリアーである水が架橋ゴムの再生中に発生する分解生成物である臭気を除去することができる。

よって、臭気による問題を防止することができる。

#### 【0050】

以上、本例によれば、分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い架橋ゴムの再生方法を提供することができる。

#### 【0051】

【表1】

(表1)

No.	種類	材質	スクリュ回転数 (rpm)	材料温度 (°C)	処理能力 (kg/h)	剪断力 (kg/cm <sup>2</sup> )
試料1	ガラスラン廃材	ソリッドEPDM	300	300	10	30
試料2	ガラスラン廃材	スポーツジEPDM	300	300	10	30
試料3	プラダ一廃材	樹脂架橋ブチルゴム	300	280	10	30
試料4	大型タイヤ廃材	NR/SBR=7/3	200	200	10	20
試料5	乗用車タイヤ廃材	NR/SBR=3/7	400	220	10	40
試料6	カーベット裏打廃材	NBR	500	230	10	50

【0052】

【表2】

(表2)

No.	脱揮なし	減圧脱揮		水注入		水注入脱揮	
		外観	臭気	外観	臭気	外観	臭気
試料1	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料2	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料3	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料4	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料5	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下
試料6	比較基準	良好	少し低下	良好	僅かに低下	良好	大幅低下

【0053】

【表3】

(表3)

No.	熱脱揮(160°C・2時間)		熱脱揮(200°C・2時間)	
	外観	臭気	外観	臭気
試料1	良好	僅かに低下	良好	少し低下
試料2	酸化劣化	僅かに低下	酸化劣化	少し低下
試料3	良好	僅かに低下	良好	少し低下
試料4	酸化劣化	僅かに低下	酸化劣化	少し低下
試料5	酸化劣化	僅かに低下	酸化劣化	少し低下
試料6	酸化劣化	僅かに低下	酸化劣化	少し低下

【0054】

## 実施形態例2

本例は実施形態例1で作製した試料1にかかる再生ゴムの性能を脱揮なし、水注入脱揮、熱脱揮の場合についてそれぞれ比較した。

各再生ゴムを200°C, 30分加熱し、発生したガスをガスクロマトー質量分析器を用いて分析した。ただし、ゴム中に含まれるオイル分の値を測定結果から除いた。この結果を表4に記載した。

【0055】

同表においてピーク数とは、検出成分の発生数で、検出ピークの総面積とは、検出ガスの発生量を示す値である。いずれの値も小さければ小さいほど再生ゴムから発生したガスが少ないと考えられる。つまり、値が小さいほど再生ゴムに含まれる臭気ガスの量が少なく、作業環境の改善、臭気の少ない再生ゴム成形品が得られる。

【0056】

そして、同表によれば、水注入脱揮による本発明にかかる再生ゴムの値が一番小さいことが分かった。また、熱脱揮についてもかなり臭気ガスを除去できるこ

とが分かった。ただし、上述した実施形態例1に示すごとく、熱に弱いゴムでは表面酸化が発生するため、熱脱揮は実用性に乏しい。

また、この測定の結果から、ピーク数や検出ピークの総面積を1/2とすることで大いに臭気が低減できることが分かった。

### 【0057】

#### 【表4】

(表4)

	ピーク数	検出ピークの総面積
脱揮なし	209	118.6
水注入脱揮	129	54.7
熱脱揮(200℃,0.5時間)	165	77.4
熱脱揮(200℃,1時間)	176	78.3
熱脱揮(200℃,2時間)	154	62.7
熱脱揮(200℃,4時間)	155	64.8

### 【0058】

#### 実施形態例3

本例は実施形態例1の試料1, 2, 4の架橋ゴムを実施形態例1の方法で再生し、得られた再生ゴムを架橋して再生ゴム成形品を作製し、その性能を評価するものである。

得られた再生ゴムに対し架橋剤を表5に記載するごとく添加し、試料1については再生ゴムのみで、試料2については再生ゴムと同成分の新品の未架橋ゴムを重量比で半々の割合で混合し、また試料4については同様に2:8の割合で混合し、同表に示すごとき条件で架橋した。

また、各再生ゴムは、脱揮なし、水注入脱揮、熱脱揮にて得られたものをそれぞれ使用した。

そして、再生ゴムの状態でのムーニー粘度及びキュラストメーターによる加硫特性をJ I S K-6300の記載に準じて測定した。いずれも表6に記載した。

。

## 【0059】

得られた再生ゴム成形品は、J I S K-6301に準じて、引張破断強さと引張破断伸びを測定した。

また、再生ゴムを作製する工程中での臭気の発生具合は10人のオペレータによる官能評価の総合点で評価した。

官能評価の基準は、

5点. . . 短時間でも作業困難な不快臭,

4点. . . 短時間は作業可能な不快臭,

3点. . . 長時間の作業可能な不快臭,

2点. . . 作業に影響しない不快臭,

1点. . . 不快と思わないが臭気を感じる,

0点. . . 臭気を感じない,

である。この点数を合計したものが官能評価の総合点で、表6に記載した。

また、得られた再生ゴム成形品の臭気を官能評価した。

## 【0060】

表5によれば、水注入脱揮により、作業時の臭気及び再生ゴム成形品の臭気が改善することが分かる。また、水注入脱揮により作業時の臭気及び再生ゴム成形品の臭気が改善することが分かる。また、水注入脱揮は加硫特性や機械特性に影響を及ぼさないが、熱脱揮は熱劣化し易いスポンジE P D Mや大型タイヤの加硫特性や機械特性に悪影響を及ぼすことが分かった。

## 【0061】

【表5】

(表5)

No.	種類	材質	ゴム成分100重量部に対する架橋剤の添加量(重量部)	再生ゴムの添加量(重量部)	架橋条件
試料1	ガラスラン 魔材	ソリッド EPDM	硫黄(0.8), 酸化亜鉛(1.7), ステアリン酸(0.3), ノクセラーティ(0.67), ノクセラーミ(0.17)	100	160°C・20分
試料2	ガラスラン 魔材	スポンジ EPDM	硫黄(0.8), 酸化亜鉛(1.7), ステアリン酸(0.3), ノクセラーティ(0.67), ノクセラーミ(0.17)	50	160°C・20分
試料4	大型タイヤ 魔材	NR/SBR =7/3	硫黄(3), 酸化亜鉛(5), ステアリン酸(1), ノクセラーティ(1.0)	20	141°C・20分

「ノクセラーティ」は大内新興化学の商品名である。

【0062】

【表6】

(表6)

No.	ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	キュラスト; T10/T90(分)	引張 破断強さ (Mpa)	引張 破断伸び (%)	工程中の 臭気の 官能評価 (総合点)	再加 硫物の 臭気
試料1	脱揮なし	65	1.95/6.35(170°C)	13.5	470	40
	水注入脱揮	63	2.03/5.53(170°C)	13.3	490	16
	熱脱揮 (200°C・2時間)	60	1.62/6.24(170°C)	13	450	24
試料2	脱揮なし	52	0.58/2.63(170°C)	8.52	320	残存
	水注入脱揮	53	0.52/2.54(170°C)	8.72	350	なし
	熱脱揮 (200°C・2時間)	70	0.87/4.65(170°C)	6.58	250	未測定
試料4	脱揮なし	55	1.85/9.52(150°C)	19.5	450	残存
	水注入脱揮	52	1.73/9.76(150°C)	19.1	480	なし
	熱脱揮 (200°C・2時間)	48	2.14/11.83(150°C)	17.3	350	なし

## 【0063】

## 実施形態例4

本例は加硫E P D Mを再生すると共にP P樹脂をブレンドする方法について説明する。

まず、本例にて使用した押出機について説明する。

図2に示すごとく、二軸押出機1は、シリンダ11と該シリンダ11の途中に設けたサイドフィーダ2とよりなり、該サイドフィーダ2はサブシリンダ22とスクリュ25とよりなる。

上記サイドフィーダ2はポンプ19及び脱揮ベント190よりも押出口14側に配置されている。また、上記サイドフィーダ2よりも押出口14側にはポンプ20と脱揮ベント200が設けてある。

## 【0064】

次に、再生方法の詳細について説明する。

カーボンブラックを50重量%含有する硫黄架橋のE P D Mゴム端材を10m角程度に粉碎した。これが本例にかかる架橋ゴム10である。

また、P P樹脂（ポリプロピレン樹脂）のペレットを準備した。

## 【0065】

二軸押出機1の導入口110に架橋ゴム10を導入した。

シリンダ11の内部は300℃に加熱されており、導入された架橋ゴム10がスクリュ15にて徐々に押出口14の方向へ押し出され、昇温される。これが予熱工程であり、予熱ゾーン16で実現される。

なお、スクリュ15の回転数は400 r p mとした。また、再生処理能力は5kg/hとした。

## 【0066】

シリンダ11内を架橋ゴム10が進行するにつれて、徐々に架橋ゴム10の温度が上昇する。所定の温度に達した時点で架橋点の分解が始まる。これが可塑化工程であり、可塑化ゾーン17にて実現される。

可塑化された架橋ゴム10は更に押出口に向かって進行し、剪断力により再生ゴムとなる。これが混練工程であり、混練ゾーン18にて実現される。

## 【0067】

そして、上記混練ゾーン18に対しポンプ19から脱揮キャリアーとなる水191が導入される。混練工程において水191は気化して水蒸気192となり、架橋ゴム10の分解生成物と共に脱揮ベント190から外部に排出される。

## 【0068】

また、上述したプロセスと併行してサイドフィーダ2にPP樹脂21を導入した。PP樹脂21はシリンドラ22内のスクリュ25により、シリンドラ11の混練ゾーン18の後に導入され、可塑化される。

ここにおいて、架橋ゴム10より生成した再生ゴムとPP樹脂21とがスクリュ15により溶融混練される。この溶融混練が行われるのが符号189にかかるブレンドゾーンである。なお、PP樹脂21添加後（つまりブレンドゾーン189）の温度は230℃に維持されている。

## 【0069】

そして、上記ブレンドゾーン189に対しポンプ20から脱揮キャリアーとなる水201が導入される。ブレンドゾーン189において水201は気化して水蒸気202となり、各種の分解生成物と共に脱揮ベント200から外部に排出される。

そして、最後に押出口14から可塑化してPP樹脂とブレンドされた再生ゴム／PPブレンド物108が押し出された。

## 【0070】

なお、本例の再生方法において、加硫EPDM粉碎物とPP樹脂との導入量は表7にかかる値とした。

また、水の添加量はポンプ19では加硫EPDMに対して5wt%，ポンプ20では加硫EPDMとPP樹脂とのブレンド物の総量に対して5wt%であり、脱揮は減圧脱揮であり、圧力は20torrであった。

## 【0071】

上記再生ゴム／PPブレンド物108について、再生工程中及び再生終了後の臭気を評価した。複合再生ゴムの臭気は脱揮なしの再生方法で得られた複合再生ゴムとの比較で記載した。また、工程中の臭気の評価基準は実施形態例3と同じ

である。

以上の結果を表7に記載した。

同表によれば、本発明にかかる脱揮キャリアーである水を用いて再生を行なうことにより、大幅に臭気を低減できることが分かった。

【0072】

【表7】

(表7)

加硫EPDM (重量部)	PP樹脂 (重量部)	脱揮	工程中の臭気 の官能評価 (総合点)	再生ゴム/ PPブレンド物 の臭気
30	70	水注入脱揮	16	大幅低下
30	70	脱揮なし	40	あり
80	20	水注入脱揮	16	大幅低下
80	20	脱揮なし	40	あり

## 【0073】

## 実施形態例5

本例も実施形態例4と同様に加硫E P D Mを再生すると共にP P樹脂をブレンドする方法について説明する。

ただし、本例では消臭剤をP P樹脂と共に二軸押出機に導入して再生を行なった。また、加硫E P D MとP P樹脂との配合比は80重量部／20重量部とした

消臭剤の導入の有無とその種類は表8に示すとおりである。また、比較として脱揮キャリアーである水を用いない、脱揮なしの再生方法で再生した場合の臭気についても調べた。

## 【0074】

この樹脂を含む再生ゴムの再生工程中の臭気と再生ゴム／P Pブレンド物の臭気を評価した。

臭気を消臭剤なしの再生方法で得られた樹脂を含む再生ゴムと比較した。また、臭気の評価基準は実施形態例3と同じである。

以上の結果を表8に記載した。

同表によれば、水注入脱揮を行い、更に消臭剤を添加することにより、再生工程中の不快臭及び再生品中の不快臭を一層抑制できることが分かった。

## 【0075】

【表8】

(表8)

脱揮方法	消臭剤		工程中の臭気	臭気
	種類	添加量		
なし	—	—	基準	基準
なし	バニリン	0.5wt%	効果なし	効果なし
なし	リグニン	0.5wt%	効果なし	効果なし
水注入脱揮	—	—	基準	基準
水注入脱揮	バニリン	0.5wt%	不快臭なし	不快臭なし
水注入脱揮	リグニン	0.5wt%	不快臭なし	不快臭なし

## 【0076】

## 実施形態例6

本例は脱揮キャリアーである水を注入する箇所、脱揮ベントを設ける箇所を違えて架橋ゴムの再生を行なった。

図3に示すごとく、実施形態例1と同様の二軸押出機1において、ポンプP1～P3、脱揮ベントV1～V3を設けた。これらのポンプや脱揮ベントはシリンドラ内において予熱ゾーン、可塑化ゾーン、混練ゾーンに対応するよう配置されている。

また、本例において使用した架橋ゴムは実施形態例1に示した試料1である。

そして、表9に示すごとき状態にポンプと脱揮ベントとを操作した各条件で架橋ゴムの再生を行なった。得られた再生ゴムの臭気を評価した。

同表に示すごとく、条件1（つまり脱揮キャリアーによる脱揮を行なわない）を基準とした場合、条件2～4は再生ゴムの臭気が低下したことが分かった。

## 【0077】

また、条件5、7は可塑化ゾーンに対し水を注入し、可塑化ゾーンや混練ゾーンに設けたベントで脱揮を行なった。条件5では再生ゴムの臭気は低下したが、あまり大きな効果が得られなかった。一方、条件7では臭気の低下が認められた

また、条件6は予熱ゾーンで水を注入し、脱揮を行なった。

ところで予熱ゾーンではいまだ架橋ゴムが可塑化されておらず、よって分解生成物は発生していない。このため、本発明にかかる脱揮キャリアによる効果が殆ど得られないことが分かった。

【0078】

【表9】

(表9)

	P1	P2	P3	V1	V2	V3	臭気
条件1	無注入	無注入	無注入	クローズ	クローズ	オープン	基準
条件2	無注入	無注入	水(0.05wt%)	クローズ	クローズ	減圧脱揮	少し低下
条件3	無注入	無注入	水(0.5wt%)	クローズ	クローズ	減圧脱揮	低下
条件4	無注入	無注入	水(5.0wt%)	クローズ	クローズ	減圧脱揮	大幅低下
条件5	無注入	水(5.0wt%)	無注入	クローズ	減圧脱揮	クローズ	僅かに低下
条件6	水(5.0wt%)	無注入	無注入	減圧脱揮	クローズ	クローズ	1と同等
条件7	無注入	水(5.0wt%)	無注入	クローズ	クローズ	減圧脱揮	低下

【0079】

## 実施形態例7

本例は実施形態例1の試料3の樹脂架橋ブチルゴムを実施形態例1の方法で再生し、得られた再生ゴムを架橋して再生ゴム成形品を作製し、その性能を評価す

るものである。

#### 【0080】

得られた再生ゴム30重量部に対し、新品の未架橋のブチルゴム70重量部を混合する。このようなゴム成分100重量部に対し、硫黄を2.0重量部、酸化亜鉛5.0重量部、TMTDを1.0重量部、MBTを0.5重量部添加した。

また、再生ゴムは、脱揮なし、水注入脱揮にて得られたものをそれぞれ使用した。

そして、再生ゴムの状態でのムーニー粘度及びキュラストメーターによる加硫特性をJIS K-6300の記載に準じて測定し、表10に記載した。

また、再生ゴム成形品は、JIS K-6301に準じて、引張破断強さと引張破断伸びを測定し、表10に記載した。

また、不純物量を、実施形態例2と同様にガスクロマト-質量分析方法で測定し、表10に記載した。

#### 【0081】

同表によれば、脱揮なしではキュラストメーターのT10及びT90の時間が短いことからスコーチが発生したことが分かった。更に、スコーチが発生することから保存安定性に問題があり、大物の成形が困難であることが分かった。

また、水注入脱揮を行なった場合は、スコーチが発生せず、保存安定性に優れ、大物の成形性に優れることが分かった。

#### 【0082】

また、同表における不純物量より、水注入脱揮の場合、脱揮なしのものに比べて総面積を1/2以下とすることで、加硫特性に悪影響を及ぼす各種の分解生成物が減少し、スコーチ対策ができることがわかった。

#### 【0083】

【表10】

(表10)

	ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	キュラスト; T10/T90 (分)	引張 破断強さ (Mpa)	引張 破断伸び (%)	不純物量 (*)
脱揮なし	60	0.8/43.5 (160°C)	7.3	320	158/180.3
水注入脱揮	60	3.5/35.3 (160°C)	9.2	470	123/83.7

(\*)ピーカ数／総面積(GC-MS分析)

## 【0084】

## 【発明の効果】

上述のごとく、本発明によれば、分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

実施形態例1における、架橋ゴムの再生に使用する二軸押出機の構造を示す説明図。

## 【図2】

実施形態例4における、架橋ゴムの再生に使用する二軸押出機の構造を示す説明図。

## 【図3】

実施形態例6における、架橋ゴムの再生に使用する二軸押出機の構造を示す説明図。

## 【符号の説明】

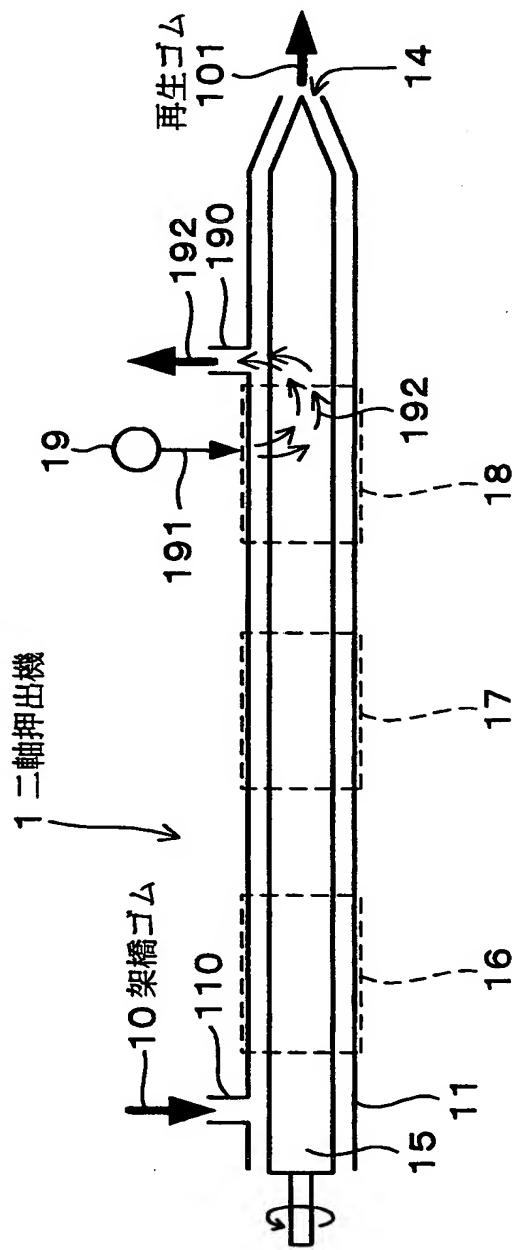
- 1... 二軸押出機,
- 10... 架橋ゴム,
- 101... 再生ゴム,

【書類名】

図面

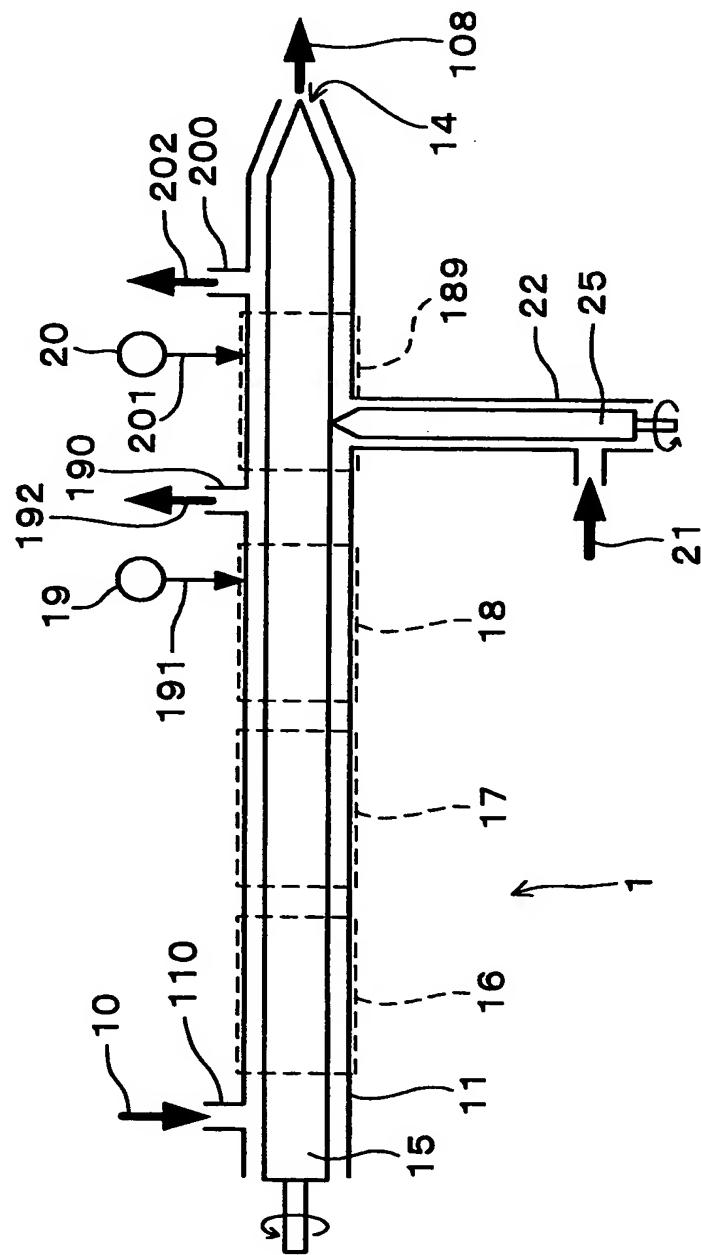
【図1】

(図1)



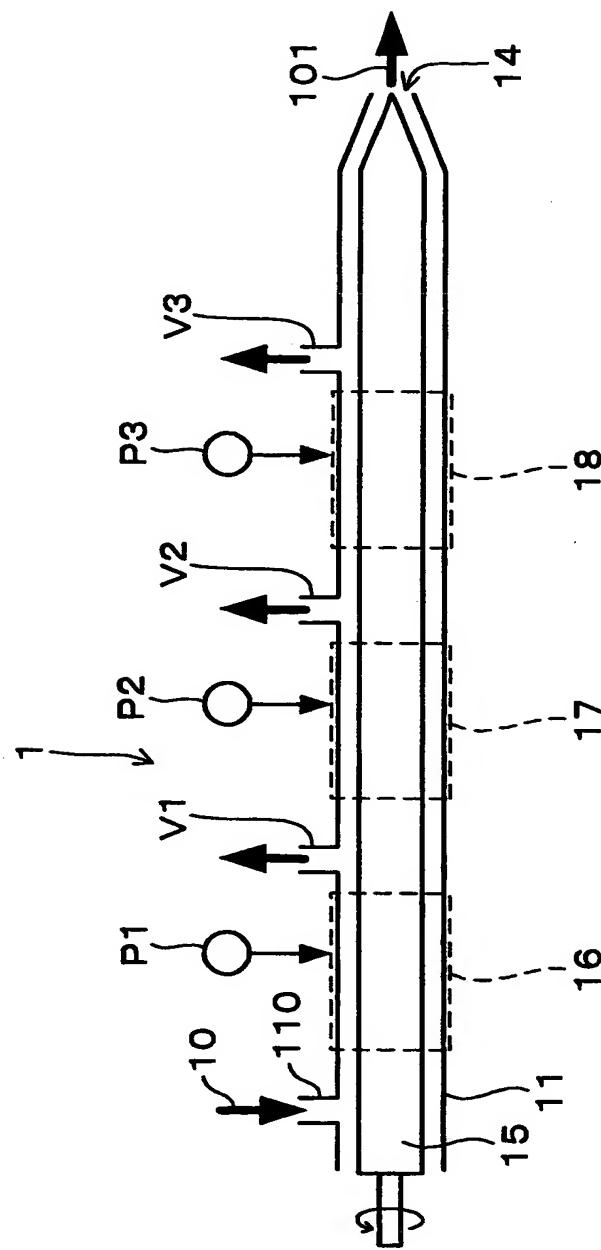
【図2】

(図2)



【図3】

(図3)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分解生成物の発生による品質の低下が発生し難い架橋ゴムの再生方法及び再生ゴム成形品を提供すること。

【解決手段】 架橋ゴム10に熱と剪断力を加えて再生する工程において、脱揮キャリアーを導入し、該脱揮キャリアーと共に架橋ゴム10における分解生成物を除去する。また、これにより得られた再生ゴムを再架橋することにより作製された再生ゴム成形品。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第161079号
受付番号	59900542663
書類名	特許願
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成11年 6月16日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の  
1

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

## 【特許出願人】

【識別番号】 000241463

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地  
豊田合成株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100079142

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号  
名駅永田ビル 高橋特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【住所又は居所】 名古屋市中村区名駅三丁目26番19号 名駅永  
田ビル高橋特許事務所

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

次頁無

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 CZ-65370  
【提出日】 平成11年 8月10日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 平成11年特許願第161079号  
【補正をする者】  
【識別番号】 000003609  
【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所  
【補正をする者】  
【識別番号】 000241463  
【氏名又は名称】 豊田合成株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100079142  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高橋 祥泰  
【電話番号】 052-561-5234  
【手続補正 1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内  
【氏名】 松下 光正  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 毛利 誠

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 岡本 浩孝

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 福森 健三

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 佐藤 紀夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 福田 政仁

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 本多 秀亘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 中島 克巳

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 吉田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合  
成株式会社内

【氏名】 渡辺 有

【提出物件の目録】

【物件名】 宣誓書 1

【提出物件の特記事項】 同日提出の手続補足書

【物件名】 理由書 1

【提出物件の特記事項】 同日提出の手続補足書

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第161079号
受付番号	59900776589
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成11年 9月20日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【補正をする者】

【識別番号】 000003609

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の  
1

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

## 【補正をする者】

【識別番号】 000241463

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地  
豊田合成株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100079142

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号  
名駅永田ビル 高橋特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 CZ-65370

【提出日】 平成12年 5月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第161079号

【承継人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【承継人代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

【物件名】 承継人であることを証する書面 1

【提出物件の特記事項】 同日提出の手続補足書

【物件名】 委任状 1

【提出物件の特記事項】 同日提出の手続補足書

【プルーフの要否】 要

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第161079号
受付番号	50000668508
書類名	出願人名義変更届
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成12年 7月 7日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【承継人】

【識別番号】	000003207
【住所又は居所】	愛知県豊田市トヨタ町1番地
【氏名又は名称】	トヨタ自動車株式会社
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100079142
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号
【氏名又は名称】	名駅永田ビル 高橋特許事務所 高橋 祥泰
【承継人代理人】	
【識別番号】	100110700
【住所又は居所】	名古屋市中村区名駅三丁目26番19号 名駅永 田ビル高橋特許事務所
【氏名又は名称】	岩倉 民芳

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
氏 名 株式会社豊田中央研究所

出願人履歴情報

識別番号 [000241463]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地  
氏 名 豊田合成株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
氏 名 トヨタ自動車株式会社